

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP00/02699

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

02 November 2000 (02.11.00)

International application No.:

PCT/JP00/02699

Applicant's or agent's file reference:

YCT-491

International filing date:

25 April 2000 (25.04.00)

Priority date:

27 April 1999 (27.04.99)

Applicant:

SUGO, Takanobu et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

08 September 2000 (08.09.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

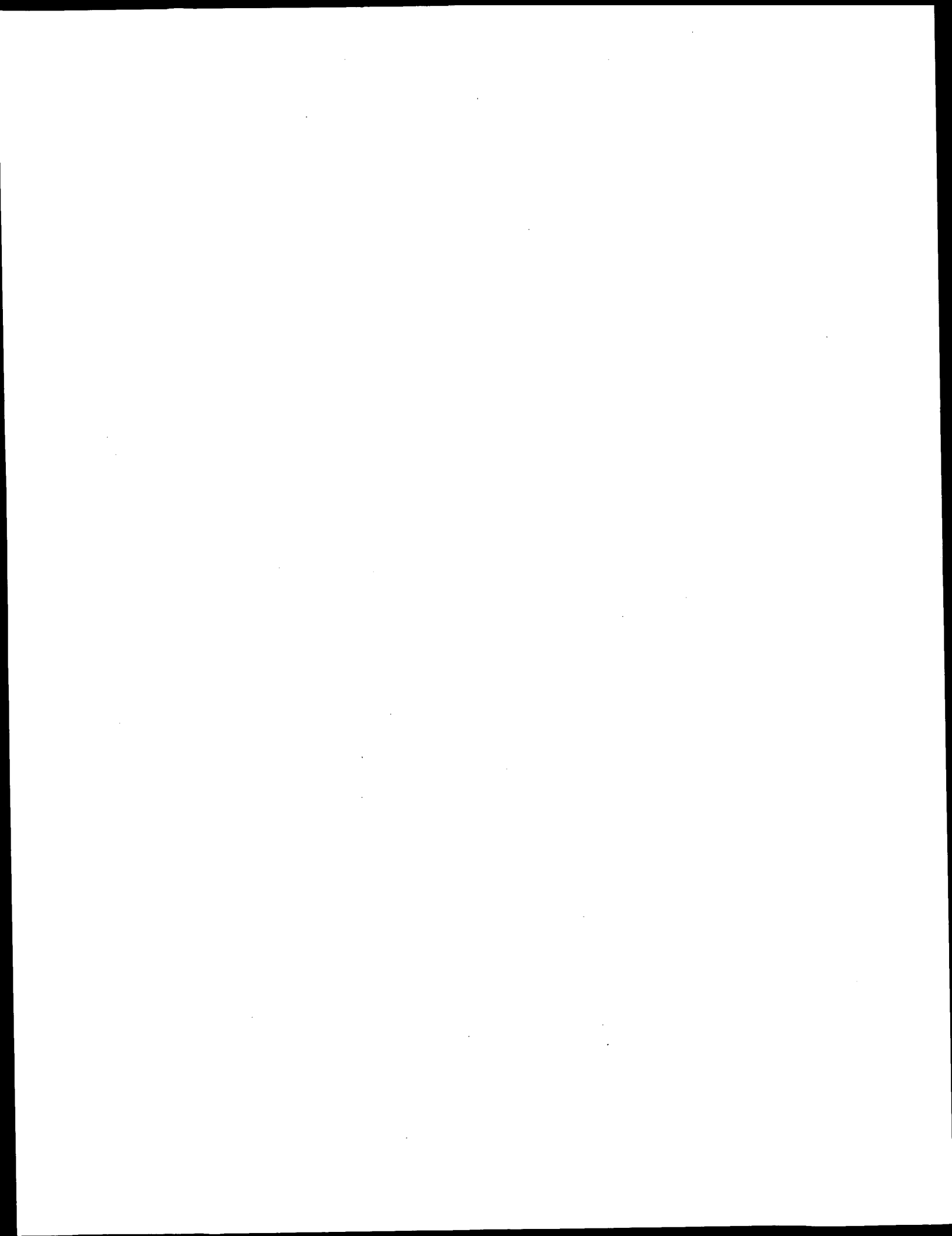
The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

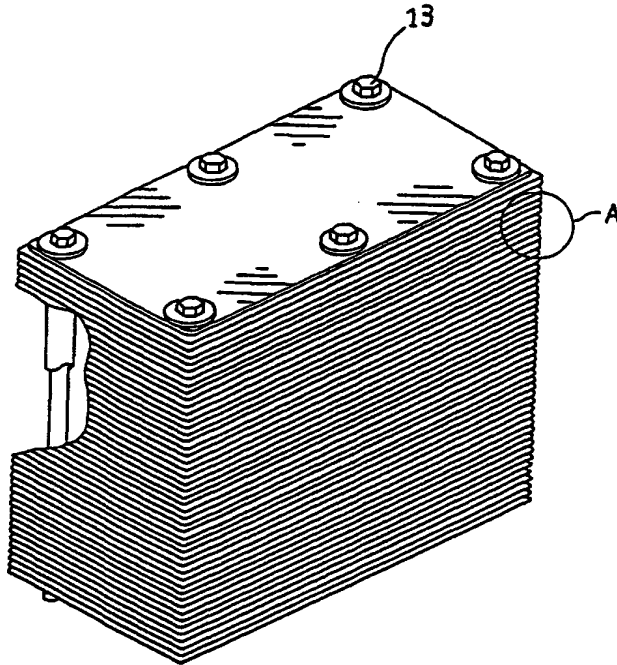
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



<p>(51) 国際特許分類7 C22B 3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J 20/26, C02F 1/62, 1/28, C09K 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/65107</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02699</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月25日(25.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/119178 1999年4月27日(27.04.99) JP 特願平11/119181 1999年4月27日(27.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所(EBARA CORPORATION)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 須郷高信(SUGO, Takanobu)[JP/JP] 片貝秋雄(KATAKAI, Akio)[JP/JP] 瀬古典明(SEKO, Noriaki)[JP/JP] 長谷川伸(HASEGAWA, Shin)[JP/JP] 〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内 Gunma, (JP)</p>		<p>藤原邦夫(FUJIWARA, Kunio)[JP/JP] 永井 弘(NAGAI, Hiroshi)[JP/JP] 河津秀雄(KAWAZU, Hideo)[JP/JP] 武田収功(TAKEDA, Kazuyoshi)[JP/JP] 小西聡史(KONISHI, Satoshi)[JP/JP] 三沢秀行(MISAWA, Hideyuki)[JP/JP] 川上尚志(KAWAKAMI, Takashi)[JP/JP] 菅野淳一(KANNO, Junichi)[JP/JP] 長谷川啓司(HASEGAWA, Keiji)[JP/JP] 〒251-8502 神奈川県藤沢市本藤沢4-2-1 株式会社 荏原総合研究所内 Kanagawa, (JP) 赤堀晶二(AKAHORI, Masaji)[JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作所内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 社本一夫, 外(SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METAL-COLLECTING APPARATUS AND METHOD FOR ELUTION AND RECOVERY OF METAL FROM METAL-COLLECTING MATERIAL</p> <p>(54)発明の名称 金属捕集装置及び金属捕集材からの金属の溶離回収方法</p> <p>(57) Abstract A metal-collecting apparatus formed by at least partly laminating fibrous metal-collecting materials and spacers for introducing a liquid to be treated to the metal-collecting materials alternatively, characterized in that, in a side face of a laminate structure of the apparatus, the area of the spacer ends accounts for 25 to 75 % of the total area of the collecting material ends and the spacer ends; and a method for elution and recovery of a metal from a metal-collecting material, characterized as comprising a first step of contacting a metal-collecting material with a dilute eluent solution, a second step of contacting the metal-collecting material with an eluent solution having a concentration higher than that used in a first step to recover a desired metal into the eluent solution, and a third step of contacting the used eluent solution from the second step with a material for re-adsorbing a metal, to thereby re-adsorbing the desired metal.</p> <div data-bbox="846 1283 1459 1944">  </div>		

本発明の一態様に係る金属捕集装置は、繊維状の金属捕集材と、該捕集材に、被処理液体を導入させるためのスパーサーとを少なくとも一部交互に積層することによって形成された金属捕集装置であって、積層端面における捕集材端面とスパーサー端面との合計面積に対するスパーサー端面の面積が25～75%であることを特徴とする。

また、本発明の他の態様に係る金属捕集剤からの金属の溶離回収方法は、金属を吸着した金属捕集剤に、濃度の薄い溶離液を接触させる第1工程；第1工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集剤に接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第2工程；及び、第2工程で得られた使用済みの溶離液を、金属再吸着材料に接触させて目的の金属を再吸着させる第3工程；とを含むことを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 金属捕集装置及び金属捕集材からの金属の溶離回収方法

## 5 技術分野

本発明は、一態様においては、海水や河川水のような液体媒体中の金属を捕集するために、水中に浸漬させて用いるための、繊維状捕集材を用いた金属捕集装置の構造に関する。本発明の繊維状捕集材を用いた金属捕集装置は、例えば、海水中に含まれるウラン、バナジウム、チタンなどの有用金属を捕集するためのに  
10 用いることができ、また、海水や河川水或いは工場施設等における排水からの有害重金属イオンの除去等にも用いることができる。

更に本発明の他の態様は、海水中から有用金属を捕集したり、或いは河川水や排水から有害重金属等を捕集除去した金属捕集材から、できるだけ少ない廃棄物発生量で捕集された有用金属や有害金属を効率的に分離回収する方法に関する。

15

## 背景技術

従来より、海水や河川水などの大量の水媒体から、微量の有害物質や有用金属を吸着除去するためには、イオン交換樹脂に代表される粒状吸着材をカラム等に充填し、海水や河川水をこのカラムに通液することによって、有害物質や有用金  
20 属の除去を行う方法が一般的であった。

特に、海水中には、ウラン、チタン、コバルト、バナジウムなどの有用金属が多く含まれている。日本は、これらの金属のほぼ100%を輸入に頼っているの  
25 り、海水中からこれらの金属を採取することができれば、エネルギーの自給という長年の悲願を達成できるばかりでなく、有用希少金属の海外依存度を小さくすることができ、更には地球環境の保護にも寄与できる。

海水中の有用金属を捕集しようとする試みは、1960年頃に英国で、また日本においても1970年代の前半から行われた。試みられた方法は、チタン酸を主成分とした捕集材を用いたものであり、捕集容量や捕集速度が小さく、また捕集材の耐久性も十分なものではなかった。したがって、経済評価が先行し、地球

環境の保護、省資源・省エネルギー、長期的なエネルギー源の確保といった観点から海水中の有用金属の捕集技術が開発されたことはなかった。例えば、カラム流通方式で海水を捕集装置内に流入させてウランを回収するという手法に関しては、ポンプ動力が、回収したウランのエネルギーの大半を占めてしまうという問題があった。研究によれば、粒状吸着材によって海水中からウランを吸着採取する場合を例にとると、採取したウランのエネルギーの50%以上が、採取の際のポンプ動力に費やされているという検討結果が得られている。そこで、このような分野においては、海流や水流等の自然エネルギーを利用することが不可欠となっている。

10 1970年代の前半に、アミドキシム基がウランをはじめとする有用金属の捕集に有効であることが見出された。また、1980年代の前半になると、放射線グラフト重合法による機能性材料の開発が盛んになり、既存のポリオレフィン繊維のグラフト側鎖にアミドキシム基を導入した捕集材が提案され、更に性能が向上した。

15 このような技術の進歩と地球環境の保護及び省資源・省エネルギーを求める社会的背景により、1990年代に入って再び海水中の有用金属を捕集・回収する技術の開発の必要性が叫ばれるようになった。

繊維材料に金属吸着機能を付与した繊維状金属捕集材は、表面積が大きく、海水や河川水などの水媒体中の微量金属イオンを吸着除去するのに有効である。しかしながら、繊維状捕集材は嵩張るので、これを海水又は河川水などの水媒体中に支持する方法を工夫しないと、被処理水媒体を捕集材の近傍まで十分に導くことができない。

25 海水又は河川水などの水媒体を導くために、金属捕集材を組み込んだ金属捕集装置内に大きな流路を確保すると、捕集装置内に収容できる捕集材の量が少なくなり、捕集装置全体での捕集金属量が小さくなる。逆に、捕集装置内における捕集材の量を大きくすると、装置内に流入する水媒体の量が低下し、この場合も捕集装置全体での捕集金属量が小さくなる。

したがって、海水中や河川水中或いは工場等の排水中で用いて、最も優れた吸着効率を与える金属捕集材の構造を見出すことに対する要求があった。

また、海水中から有用金属を効率的に捕集・回収して利用するためには、優れた金属捕集材の開発も重要であるが、一方、金属を捕集した捕集材から目的の金属を溶離回収する方法の開発も重要である。例えば、捕集材から金属を溶離しても、それが有効に回収されずに廃棄されてしまうと、折角捕集した金属を有効に利用することができない。また、金属捕集材は、例えば河川水や工場排水から有害な重金属等を捕集除去する目的でも用いることができるが、この場合の使用後の捕集材の処理方法として、捕集された金属を溶離回収して金属を単独で回収・処理すると共に捕集材を再利用可能にするという方法が考えられる。この方法において、金属の溶離回収の際に、その一部が回収されずに廃棄されてしまうと、  
5 環境汚染などの問題を引き起こすおそれがある。

本発明者らは、このような問題の重要性に鑑み、金属を吸着捕集した金属捕集材から、できるだけ廃棄物を発生させずに且つエネルギーを消費しないで、捕集された金属を溶離回収する方法をも見出すべく鋭意研究を重ねてきた。

吸着済みの金属捕集材から、捕集された金属を、廃棄物の発生を極力抑えながら効率的に溶離する方法は、これまで皆無であった。  
15

溶離液の濃度を順次高くしながら溶離を段階的に行う方法は、イオン交換の分野では従来から行われている。例えば、カルシウムイオンの多い原水をイオン交換し、再生を硫酸で行う場合には、石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) の生成を抑えるために、硫酸の濃度を、最初は低く、次に段階的に高くして数段で再生する方法があり、  
20 Stepwise 再生法と呼ばれている。しかし、これは、目詰まりの原因を取り除いて正常な再生が実施できるようにすることを目的としており、被吸着物質を積極的に分離回収しようと考えたものではなかった。

効率的な溶離回収の実現には、溶離液の使用方法ばかりでなく、捕集材の溶離特性も重要な影響を与える。従来のイオン交換樹脂は、スチレンの骨格をジビニルベンゼンで架橋させた三次元網目構造を有しているため、高分子鎖が剛直であり、スルホン基や4級アンモニウム基などのイオン交換基がこの剛直な高分子鎖に導入されているため、イオンの吸着速度や拡散速度が小さい。したがって、吸着済みのイオン交換樹脂への再生剤の拡散速度も低いため、再生効率が小さいばかりでなく、吸着されたイオン、例えばカルシウムイオンなどの2価金属イオン  
25

と、ナトリウムイオンなどの1価金属イオンとの分離効率も小さい。このような問題は、イオン交換の分野ばかりでなく、本発明が関係する金属の吸着及びその溶離に関してもあてはまる。

- したがって、本発明の一つの目的は、海水や河川水のような液体媒体中の金属を捕集するために、水中に浸漬させて用いるための、繊維状捕集材を用いた金属捕集装置の新規な構造を提供することであり、他の目的は、海水中から有用金属を捕集したり、或いは河川水や排水から有害重金属等を捕集除去した金属捕集材から、できるだけ少ない廃棄物発生量で捕集された有用金属や有害金属を効率的に分離回収する方法を提供することである。

10

#### 発明の開示

- 上記の課題を解決するために、本発明の一態様は、繊維状の金属捕集材と、該捕集材に被処理液体を導入させるためのスペーサーとを少なくとも一部交互に積層することによって形成され、且つ、積層端面における捕集材端面とスペーサー端面との合計面積に対するスペーサー端面の面積が25～75%であることを特徴とする金属捕集装置に関する。更に、本発明は、かかる金属捕集装置を水流中に配置することを特徴とする、水流中の金属を捕集する方法にも関する。

- また、本発明の他の態様は、金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第1工程；第1工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、金属を溶離液中に回収する第2工程；及び、第2工程で得られた使用済みの溶離液を、金属再吸着材料に接触させて金属を再吸着させる第3工程；を含むことを特徴とする、金属捕集材からの金属の溶離回収方法に関する。

#### 図面の簡単な説明

- 25 図1は、本発明の一態様に係る金属捕集装置の概要を示す図である。

図2は、図1の部分拡大図である。

図3は、本発明の一態様に係る金属捕集装置において用いることができるスペーサーの一例の形状を示す図である。



図4は、本発明の一態様に係る実施例における、捕集装置あたりのウラン捕集量と、開口面積比率との関係を示すグラフである。

図5は、本発明の他の態様に係る金属回収方法のフローシートである。

## 5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の各態様を詳細に説明する。まず、以下において、本発明の一態様に係る金属捕集装置の詳細について説明する。上記に記載したように、本発明の一態様に係る金属捕集装置は、繊維状の金属捕集材と、該捕集材に被処理液体を導入させるためのスペーサーとを少なくとも一部交互に積層することによって  
10 形成され、且つ、積層端面における捕集材端面とスペーサー端面との合計面積に対するスペーサー端面の面積が25～75%であることを特徴とする。

繊維状捕集材の形状は、織布又は不織布に代表されるシート状の形状であることが好ましい。これらのシート状繊維捕集材を積層し、積層された各繊維捕集材の間、又は一定の間隔で、スペーサーを設置し、水媒体をこのスペーサーを通し  
15 て装置内に導入して捕集材と接触させることが好ましい。即ち、本発明に係る金属捕集装置は、水媒体の流れが金属捕集装置の積層端面に当たって、液流が、スペーサー端面から装置内に導入されて、スペーサーに沿って装置内を流れるような配置、即ち平行流で、被処理液流中に配置させることが、水媒体を装置内に多量に導入することができるので好ましい。

20 本発明に係る金属捕集装置においては、捕集材とスペーサーとを積層した構造体の積層端面における捕集材端面とスペーサー端面との合計面積に対するスペーサー端面の面積の比率（以下、「開口面積比率」と称する）が25～75%であることを更に特徴としている。本発明者らは、捕集材とスペーサーとを積層して一定の大きさの金属捕集装置を構成した場合、開口面積比率を大きくする、即ち  
25 、捕集材の厚さに対するスペーサーの厚さの比を大きくすると、装置内に大きな流路が確保され、より多くの水媒体を装置内に導入することができるが、捕集装置全体における捕集材の量が少なくなり、装置全体での捕集金属量が小さくなる一方、逆に、開口面積比率を小さくする、即ち、捕集材の厚さに対するスペーサーの厚さの比を小さくすると、装置内における捕集材の量が大きくなるが、装置

内に流入する水媒体の量が低下し、捕集装置全体での捕集金属量が小さくなるということに着目し、最適の開口面積比率を求めるべく、実験を重ねた結果、開口面積比率を25～75%とすることによって、金属捕集装置全体での捕集材の量を少なくしつつ、装置全体での捕集金属量をピーク的に著しく大きくすることが  
5 できることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

本発明に係る金属捕集装置においては、開口面積比率は、40～60%であることが更に好ましい。

本発明に係る金属捕集装置において用いられる繊維状捕集材の形態としては、繊維の特徴である表面積の大きさを維持し、且つ操作性を考慮すると、織布及び  
10 /又は不織布の形態が好ましい。特に不織布の形態のものをを用いる場合には、繊維を熱融着法で不織布状に形成したものが好ましい。このような熱融着による不織布は、接点において各繊維が互いに接合しているため、繊維の脱落や強度の低下が少ない。

本発明に係る金属捕集装置において用いる繊維状金属捕集材は、不織布などの  
15 繊維状材料に、金属吸着機能を持たせたものである。このような金属吸着機能を有する材料としては、例えば、ウラン、バナジウム及びチタン等の有用金属を吸着する能力を有するアミドキシム基やイミドジオキシム基を有する高分子材料、鉄、銅、コバルト、ニッケルなどを吸着する能力を有するイミノ二酢酸基を有する高分子材料、水銀を吸着する能力を有するチオール基を有する高分子材料など  
20 を挙げることができる。

アミドキシム基やイミドジオキシム基は、海水中のウラン、バナジウム及びチタン等の有用金属に対する錯安定度定数が大きく、本発明に係る金属捕集装置内に収容する捕集材に導入する官能基として極めて好ましい。アミドキシム基というキレート官能基は、脱アンモニア化してイミドジオキシム基に容易に移行する  
25 と言われているが、本発明に係る捕集材においては、いずれの官能基も用いることができる。

また、高性能捕集材の性能は、基材の高分子鎖の構造も大きな影響を与える。例えば、ポリスチレンを架橋させた樹脂に代表される三次元網目構造を骨格とする高分子基材に、上記のような官能基を導入することもできる。しかしながら、

吸着速度及び拡散速度等を考慮すると、高分子基材の主鎖上に所期の官能基を有する重合性単量体をグラフト重合したグラフト重合材料が捕集材として好ましい。このように、基材主鎖上に官能基を有する重合性単量体（グラフトモノマー）をグラフトすると、グラフト鎖が架橋していないため、運動性が極めて高くなり、大きな吸着速度及び拡散速度を得ることが可能になる。したがって、例えば、アミドキシム基やイミドジオキシム基をグラフト重合によって高分子基材主鎖上に導入した材料は、海水という高塩濃度の溶液中に存在する 3 p p b という微量のウランや他の有用金属イオンを効率よく吸着し、また、高効率で分別溶離するのに特に優れている。

- 5
- 10 本発明において、高分子基材に所期の官能基を有する重合性単量体をグラフト重合するのに用いる方法としては、放射線グラフト重合法が好ましく用いられる。放射線グラフト重合法は、ポリマー基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを比較的
- 15 自由にコントロールすることができる。また、各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、基材として本発明に最も好ましい織布や不織布を利用することができ、本発明の目的のために用いるのに最適である。

- 本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線グラフト重合法において、用いることのできる放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線、紫外線などを挙げることができるが、本発明において用いるのには $\gamma$ 線や電子線が適している。放射線グラフト重合法には、グラフト用基材に予め放射線を照射した後、重合性単量体（グラフトモノマー）と接触させて反応させる前照射グラフト重合法と、基材とモノマーの共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。また、モノマーと
- 20
- 25 基材との接触方法により、モノマー溶液に基材を浸漬させたまま重合を行う液相グラフト重合法、モノマーの蒸気中に基材を接触させて重合を行う気相グラフト重合法、基材をモノマー溶液に浸漬した後、モノマー溶液から取り出して気相中で反応を行わせる含浸気相グラフト重合法などが挙げられるが、いずれの方法も本発明において用いることができる。

上述したように、織布／不織布は、本発明において捕集材用の基材として用いるのに最も適した素材であるが、これはモノマー溶液を保持し易いので、含浸気相グラフト重合法において用いるのに適している。

例えば、放射線グラフト重合法によって、アミドキシム基又はイミドジオキシム基を有する重合性単量体を基材にグラフト重合して本発明に係る捕集材を得るためには、例えば、ニトリル基を有する重合性単量体をグラフトモノマーとしてグラフト重合を行い、次に、ヒドロキシルアミンを反応させることによって、ニトリル基をアミドキシム基又はイミドジオキシム基に変換することができる。

本発明の金属捕集装置において、捕集材と積層して用いるスペーサーとしては、水流がスペーサーの端面から捕集装置内に導入されて、スペーサーに沿って捕集材と接触しながら流れることができるような形状であれば任意の形状のものを用いることができるが、流動抵抗及び水流の分散性を考慮すると、図3に示すような斜交網状のネットが好ましく用いられる。スペーサーの材質としては、ポリオレフィン系高分子、例えばポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステルなどが挙げらるが、これらに限定されない。

本発明の一態様に係る金属捕集装置の構造を図1及び図2を参照しながら説明する。図1は、本発明の一態様に係る金属捕集装置の概要を示す図であり、図2は、図1のAの部分の拡大図である。図1に示す態様の金属捕集装置は、金属捕集材である不織布11と、スペーサ12とを、1枚ずつ交互に積層し、積層体を締着部材13で固定することによって構成されている。この装置を、積層端面が左右方向に位置するように、例えば海流のある海域に係留すると、装置の上下方向からの海水の流入は少ないが、積層端面、即ち装置の前後左右いずれの方向からも海水がスペーサに沿って装置内に導入される。装置内に導入された海水は、スペーサによって拡散されながら隣接する捕集材と接触し、これにより、海水中に含まれる金属が捕集材に吸着される。

なお、本発明に係る金属捕集装置は、例えば、金網製のかごに収容して、海水や河川水中に係留することができる。

捕集材の積層枚数、捕集材の大きさや形状、捕集材 1 枚あたりの厚さ、スペーサの厚さ等は、装置の係留日数、金属捕集量の目標値、捕集された金属の溶離方法、海流の速度、水温、操作性等を考慮して決定される。

5 本発明の金属捕集装置を浸漬する場所においては、ある程度の水流の流速が必要である。本発明に係る金属捕集装置は、この水流の中に、好ましくは数日～数十日間浸漬することになるので、その間の捕集材の形状維持、生物の付着、捕集材を回収する際の洗浄による付着生物の脱着、溶離工程など、種々の工程での形状維持や操作性を考慮して、捕集材の厚さ等を決定しなければならない。また、捕集装置内部への水流の拡散も考慮する必要がある。これらの点で、一般に、捕集材の 1 枚あたりの厚さは 0.5～3.0 mm 程度、スペーサの厚さは 0.5～5.0 mm 程度であることが好ましい。もちろん、これらの材料の好ましい厚さは、捕集装置の形状（縦、横の寸法）と関連して変動することは明らかである。捕集材 1 枚あたりの厚さが 3.0 mm 以上厚くなると、捕集材への水媒体の浸透が十分でなく、内部の官能基が有効に利用されず、捕集材の単位重量あたりの金属捕集量が小さくなる可能性がある。なお、薄い捕集材を重ね合わせて集成材とし、この集成材とスペーサとを交互に積層してもよい。即ち、捕集材とスペーサとは、少なくとも一部交互に積層されていればよい。この場合には、薄い捕集材を重ね合わせた集成材の厚さが、上記の範囲であることが好ましい。

20 本発明に係る金属捕集装置は、例えば、海流中に配置して、海水中のウラン、バナジウム、チタン等の有用金属を捕集したり、河川流中に配置して、河川流中のカドミウム、鉛、銅等の有害金属を捕集除去したり、或いは工場の排水路中に配置して水銀等の有害金属を捕集除去したり、或いはニッケルメッキ工程の排液からニッケルを除去したりするために用いることができる。

25 次に、本発明の他の態様に係る金属捕集材からの金属の溶離回収方法について詳細に説明する。上記に示したように、本発明の他の態様に係る金属捕集材からの金属の溶離回収方法は、金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第 1 工程；第 1 工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、金属を溶離液中に回収する第 2 工程；及び、第 2 工程で得られた使用済みの溶

離液を、金属再吸着材料に接触させて金属を再吸着させる第3工程；を含むことを特徴とするものである。

以下、金属捕集材としてアミドキシム基を主成分とするキレート樹脂を用い、海水からウラン、バナジウムなどの有用金属を吸着捕集するために使用された金属捕集材から、吸着捕集された有用金属を溶離回収する方法を例として、本発明に係る方法の説明を行う。なお、海水からウラン等を吸着捕集した捕集材からウラン等を回収するという以下に例示する方法は、本発明を適用することのできる方法の一例であり、他の金属を捕集した捕集材から当該金属を回収するためにも本発明を適用することができることは、当業者であれば容易に理解できる。

- 10 本発明の一態様に係る方法においては、アミドキシム基を主成分とするキレート樹脂を、数十日間海水中に浸漬して、ウランやバナジウム等を吸着した使用済みの金属捕集材を、まず、濃度の低い溶離液、例えば0.01規定及至0.1規定の塩酸と接触させる。この程度の薄い塩酸では、ウランやバナジウムは溶離せず、マグネシウムやカルシウムなどが先ず溶離する。次に、第2工程として、捕集材を、第1溶離液よりも高い濃度の溶離液と接触させる。例えば、0.5規定の塩酸と接触させると、捕集材に吸着されたウランの90%以上が溶離する。溶離液中のウランの濃度は、数十ppmのオーダーであるので、海水中での濃度3ppbが10000倍に濃縮できたことになる。また、第2工程の溶離液中には、マグネシウムやカルシウムなどの不純物が少なく、精製も合わせて行われたことになる。
- 15
- 20

- 溶離液の種類は、回収目的の金属の種類、回収した金属の精製方法、溶離のし易さ、官能基の種類や耐久性などに依存して適宜選択される。例えば、ウランやバナジウムが回収目的の金属である場合には、塩酸が溶離液として好ましく用いられる。また、有害重金属であるニッケル、銅などをイミノジ酢酸基という官能基を有する捕集材で捕集した場合には、溶離液として塩酸、硫酸などが好ましく用いられる。また、溶離液として用いるべき濃度は、第1溶離液にあつては、目的とする金属が溶離しないが、それ以外の金属が溶離するような濃度、第2溶離液にあつては、目的とする金属が溶離するような濃度である。これは、用いる溶離液の種類、回収すべき金属の種類、第1溶離工程において除去すべき回収対象
- 25

でない金属の種類、使用環境における汚染物の付着状況などによって変動し、先行試験を行うことによって、経験的に定められる。例えば、回収目的金属がウランで、溶離液として塩酸を用いる場合には、第1溶離液の塩酸の好ましい濃度は、0.01～0.1規定、第2溶離液の塩酸の好ましい濃度は0.2～1規定である。

次に、第2工程のウラン含有溶離液を、更に捕集材とは別の金属再吸着材料に吸着させる。これによって、ウランの更なる濃縮と精製が可能になる。この第2工程で用いることのできる金属再吸着材料は、酸性溶液中でウランと錯安定度定数の大きなキレート基を有するものの中から選択することができる。用いられる金属再吸着材料の種類は、回収対象の金属の種類に依存して定められることは言うまでもなく、どの金属に対してどの種類の金属再吸着材料が好ましいかは、当業者であれば容易に決定することができる。また、用いることのできる金属再吸着材料の形態としては、ビーズ状樹脂、繊維材料、織布又は不織布材料、ネット状材料、スポンジ状材料、板状材料、フィルム状材料、或いはこれらの加工品の形態を用いることができる。

捕集材及び金属再吸着材料としては、キレート樹脂を好ましく用いることができる。かかる目的で用いられるキレート樹脂としては、ポリスチレンを架橋させた三次元網目構造を骨格とするものを用いることができるが、グラフト重合を利用したキレート樹脂の方が、吸着速度、溶離液との拡散速度、他の金属との分離効率などの点で有利である。また、特定金属に特に親和性のある官能基を有するもの、例えば包接化合物からなる材料などを捕集材及び／又は金属再吸着材料として用いることもできる。

また、本発明方法においては、第1工程と第2工程との間に、第1工程の溶離液の濃度よりも高いが第2工程の溶離液の濃度よりも低い濃度の溶離液を用いて捕集材と接触させる工程を更に含むことができる。海水中にはウランばかりでなく、バナジウム、チタン、コバルトなどのような他の有用金属も含まれており、これらも金属捕集材で捕集することができる。捕集材に接触させる溶離液の濃度を段階的に高くすると、その濃度に対応して特定の金属イオンが溶離する。この方法により、回収目的の金属の溶離液中に他の金属イオンが混入することを防止

することができる。なお、この場合においては、各溶離段階において用いる溶離液の濃度は、所望の特定の金属イオンのみが溶離するような濃度を選択する。かかる濃度は、回収すべき金属イオンの種類や用いられる溶離液の種類等によって変動するが、先行試験を行うことによって、経験的に定めることができる。この

5 態様においては、各段階において得られる特定の金属イオンを溶離させた溶離済み液は、それぞれ別々に第3行程にかけて、目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させる。

また、本発明方法においては、第1工程で得られる使用済み溶離液及び／又は第3工程で得られる処理済み溶離液（目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させた後の溶離液）を、第1工程前の捕集材洗浄液として用いることができる。海水

10 中に長期間浸漬させた捕集材には、海中生物、それらの分泌物や死骸が多く付着している。これらの付着物は、海水の組成と異なる水溶液に接触させることで、その多くを除去することができる。この理由は不明であるが、浸透圧やpHなどが影響しているものと思われる。したがって、本発明方法の第1工程前に、捕集

15 材を洗浄することが望ましい。この目的で用いられる洗浄液としては、第1工程で得られる使用済み溶離液や、第3工程で得られる金属再吸着処理済みの溶離液を、適宜濃度を調整して用いることができる。

また、本発明方法の第3工程で得られる金属再吸着処理済み溶離液は、その濃度が第2工程において用いられる溶離液の濃度よりも多少下回っているので、こ

20 れを適宜希釈した後、第1工程における溶離液として用いることができる。

これらの手法を採用すれば、第1工程及び／又は第3工程で用いた溶離液を、プロセス内において有効に再利用することができる。

本発明方法において、第3工程で得られる目的の金属を再吸着させた金属再吸着材料においては、目的の金属が非常に高濃度に濃縮されている。樹脂を取り出

25 してそのまま分解して目的の金属を回収することができる。また、第3工程において用いる溶離液よりも更に濃度の高い溶離液を用いて、目的の金属を再吸着させた金属再吸着材料と接触させることによって、該金属を溶離液中に回収することもできる。



本発明方法によって処理することのできる金属捕集材の一例としては、官能基としてアミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基を含む金属捕集材料を挙げることができる。アミドキシム基というキレート官能基は、海水中のウラン等の有用金属との錯安定度定数が大きく、海水中からウランを回収するという用途に最も適したキレート官能基である。アミドキシム基は脱アンモニアしてイミドジオキシム基に容易に移行すると言われているが、いずれの官能基も、金属捕集材に使用することができる。このような官能基を有する捕集材を、海流中に係留することにより、海流等の自然流を利用して海水中のウラン等の有用金属を捕集することができる。また、金属捕集材の他の例としては、イミノ二酢酸基を有する鉄、銅、コバルト、ニッケルなどを吸着するための捕集材、チオール基を有する水銀用の捕集材などを挙げることができる。

また、本発明方法によって処理することのできる金属捕集材の形態の一例としては、繊維の集合体である織布又は不織布材料を挙げることができる。捕集材の形態を織布又は不織布とすることにより、繊維の利点である表面積の大きさが生かされ、また、織布や不織布は、任意の形状に容易に成形加工ができるので、海流を利用した吸着方式を採用し易い。有用金属の吸着量は、捕集材への海水流入量が大きいほど多くなる。従来のビーズ状樹脂の場合、充填塔方式であるため、圧力損失が大きく、流入海水量が小さかった。

また、本発明によって処理することのできる金属捕集材は、高分子基材の主鎖上に、放射線グラフト重合法を用いて、所期のキレート官能基を有する重合体側鎖が導入されたものであることが好ましい。金属捕集材の吸着及び溶離特性は、キレート基の種類ばかりでなく、高分子鎖の構造も重要な影響を与える。上記のように、高分子基材の主鎖上にグラフト側鎖を導入すると、グラフト鎖は架橋していないため、運動量が極めて大きく、大きな吸着速度と拡散速度を得られる。したがって、海水という高塩濃度の媒体中に存在する 3 p p b という微量のウランや他の有用金属を効率よく吸着し、また、高効率で分別溶離するのに特に優れている。

放射線グラフト重合法は、ポリマー基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体

側鎖を基材に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを比較的自由にコントロールすることができ、また、織布／不織布をはじめとする各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、金属捕集材を製造する目的で用いるのに最適である。

- 5 放射線グラフト重合において用いることのできる放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線及び紫外線等が挙げられるが、 $\gamma$ 線及び電子線が特に好ましい。グラフト重合法には、放射線を基材に照射した後、重合性単量体を接触させてグラフト重合反応を行わせる前照射グラフト重合法と、基材と重合性単量体の共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、本発明方法によって
- 10 処理される金属捕集材の製造においては、いずれの方法も採用することができる。

- 例えば、本発明方法によって処理することのできる金属捕集材としてアミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基を含む不織布の形態の金属捕集材料を用いる場合、このアミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基は、重合性単量体（
- 15 グラフトモノマー）としてアクリロニトリルを用いて不織布基材にグラフト重合し、これをヒドロキシルアミン等によってアミドキシム化することによって形成することができる。

本発明の上記態様に係る金属捕集材からの金属の溶離回収方法を、図面を参照しながら説明する。

- 20 図5は、本発明の一態様に係る方法を示すフローシートである。フローシートに示された方法に従って、海水からウラン、バナジウム等の有用金属を回収する方法について説明する。図5において、各参照番号は次の意味を有する。1：金属捕集材溶離槽（第1・第2工程）、2：金属再吸着材料槽（第3工程）、3：第1溶離液、4：第2溶離液、5：第1工程溶離済み液貯留槽、6：第2工程溶
- 25 離済み液貯留槽、7：第3工程再吸着済み廃液、8：金属再吸着材料用溶離液、9：金属再吸着材料溶離済み液、10：放流水処理装置。

海流中に所定期間係留されて海水中有用金属を吸着した金属捕集材を、金属捕集材溶離槽1中に充填する。捕集材には、海水生物やその分泌物等が多数付着しているので、まず、第1工程溶離済み液5を用いて洗浄して、付着物を除去す

ることができる。また、洗浄液として、第3工程からの再吸着処理済み廃液7を適宜希釈して用いてもよい。この洗浄工程からの洗浄廃液には、生物由来の固形物や有機物が含まれているので、排水規制値に達するように、放流水処理装置10において、所定の水処理を行った後、放流する。図5においては、洗浄を溶離槽1内において行っているが、洗浄効率が悪い場合には、別の洗浄槽（図示せず）を設け、そこで洗浄を行ってもよい。

洗浄の終わった金属捕集材に、濃度の低い第1溶離液3、例えば0.1規定以下の低濃度の塩酸を接触させ、カルシウムやマグネシウム等を溶離除去する（第1工程）。この工程からのカルシウムやマグネシウム等を高濃度に含む廃液は、第1工程溶離済み液貯留槽5に貯留し、次のプロセスにおいて、洗浄液として使用することができる。

次に、第1溶離液よりも濃度の高い第2溶離液4、例えば0.5規定以上の濃度の塩酸を、捕集材に接触させ、ウランやバナジウム等の有用金属を溶離する（第2工程）。得られた溶離液を貯留槽6に貯留する。この溶離液の中には、ウランやバナジウム等の有用金属が、ある程度の濃度（数ppm～数十ppmのオーダー）で含まれている。第2工程においては、捕集材中に残留する溶離液を押し出すために、溶離液通液後に押し出し液を更に通液することが好ましい。この目的で用いられる押し出し液としては、水や、また場合によっては水道水処理水や海水などを使用することができる。

第2工程の溶離液6中の有用金属を更に濃縮するため、溶離液6を、金属再吸着材料槽2に通水する。金属再吸着材料槽2内には、目的とする金属を再吸着させることのできるキレート樹脂等が充填されている。例えば、ウランの回収を目的とする場合には、金属再吸着材料槽2内には、アミドキシム基を主成分とする樹脂を充填することができる。金属再吸着材料槽2内において、目的とする金属が、樹脂に再吸着される（第3工程）。第3工程からの廃液7は、押し出し液や洗浄液が加わるために第2溶離液よりも多少濃度が薄くなるが、第1溶離液としては十分に使用することができるので、適宜濃度を調整して、第1溶離液3として用いることができる。或いは、廃液7を、第1工程前の洗浄液として用いることもできる。

金属再吸着材料上に再吸着された目的金属は、樹脂を分解することによって直接回収することができる。或いは、更に高濃度の溶離液 8、例えば更に高濃度（例えば、1～5 規定）の塩酸を、樹脂を接触させて、樹脂上に吸着された金属を再び溶離液 9 中に溶離することもできる。溶離液 9 中には、極めて高い濃度で目的とする金属が含まれているので、これを当該技術において周知の方法によって回収することができる。

### 実施例

以下、実施例により、本発明の各態様をより詳細に説明する。以下の実施例は、本発明の例示であり、本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

##### 金属捕集材の製造

繊維径 10～20  $\mu\text{m}$  のポリエチレン繊維よりなる目付 60  $\text{g}/\text{m}^2$  の不織布に、窒素雰囲気下で  $\gamma$  線を 150  $\text{kGy}$  照射した後、アクリロニトリルとメタクリル酸との混合モノマー溶液に浸漬し、50℃で6時間反応させてグラフト重合を行った。次に、ジメチルホルムアミドに浸漬し、50℃で3時間洗浄した後、重量を測定したところ、グラフト率 132% が得られた。

メタノール 50%、水 50% の混合液に、塩酸ヒドロキシルアミンを濃度 3% となるように加え、この液に、上記で得られたグラフト不織布を浸漬し、80℃で1時間加熱して、アミドキシム化を行った。次に、水酸化カリウム 2% 溶液に浸漬し、80℃で1時間アルカリ処理を行った。この不織布を純粋で十分に洗浄した。得られた金属捕集材の厚さは 1.05 mm であった。

##### 金属捕集装置の形成

上記で得られた厚さ 1.05 mm の金属捕集材と、表 1 に示す種々の厚さを有するポリエチレン製の斜交網スペーサ（図 3 に示すような構造を有する）とを交互に積層して締着部材で固定することによって、図 1 に示す構造の 290 mm × 150 mm × 厚さ 275.4 mm のウラン捕集装置を形成した。

海水中のウランの捕集及び回収

上記で形成されたウラン捕集装置を、ステンレス製の金網かごに収容し、海流速約1m/秒の海域（海面下約3m）に20日間浸漬した。この海域の海水中ウラン濃度は、3.1ppbであった。

20日の浸漬後、ウラン捕集装置を海中から引き上げ、捕集材を純粋で洗浄した。次に、捕集装置を溶離用カラムに充填した。溶離液として、0.5規定の塩酸100リットルを通液し、捕集したウランを溶離回収した。なお、溶離回収後、捕集装置を分解して捕集材を取り出し、0.5規定で溶離できなかったウランを測定したところ、捕集したウランの95%以上が脱離していることが確認された。

- 10 このようにして回収されたウランの量を表1に示す。また、捕集装置当たりのウランの捕集量を図4に示す。図4より、開口面積の比率が25～75%の本発明の範囲において、捕集装置当たりのウランの捕集量が、ピーク的に著しく大きいことが分かった。

表1

スパーサ (mm)	捕集材 枚数	開口面積 比率(%)	全捕集材 重量(g)	溶離ウ ラン量 (mg)	捕集材単位重 量あたりのウ ラン吸着量 ( $\mu$ g/g)	捕集装置あ たりのウラ ン捕集量 (mg)
0.3	205	22	1330	264	198	263
0.5	176	32	1129	460	407	460
0.8	151	43	979	485	495	485
1.2	122	53	790	555	703	555
1.8	94	63	622	436	701	436
2.5	76	70	490	401	818	400
4	53	79	348	353	1014	353
10	25	91	156	162	1038	162

15

## 実施例2

### 金属捕集材の製造

繊維径10～20 $\mu$ mのポリエチレン繊維よりなる目付60g/m<sup>2</sup>の不織布に、 $\gamma$ 線を窒素雰囲気中で150kGy照射した後、アクリロニトリルとメタクリル酸の混合モノマー溶液中に浸漬し、50℃で6時間反応させて、グラフト重合

20

を行った。次に、不織布をジメチルホルムアミドに浸漬し、50℃で3時間洗浄した後、重量を測定したところ、グラフト率132%が得られた。

- メタノール50%と水50%の混合溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを濃度3%となるように加え、この液に上記で得られたグラフト不織布を浸漬し、80℃で
- 5 1時間反応させてアミドキシム化を行った。次に、水酸化カリウムの2%水溶液に浸漬し、80℃で1時間アルカリ処理を行った。この不織布を純水で十分洗浄し、金属捕集材として用いた。

#### 海水中の有用金属の吸着捕集

- 上記で得られた不織布の金属捕集材から20cm×30cmの試験試料を10
- 10 枚切り取り、ステンレス製の金網からなるかご内に收容した。海流速度が約1m/秒の海域（水深約3m）に、試験試料をいれたかごを係留し、約3週間配置することにより、海水中の有用金属の捕集吸着を行った。この海域における海水中のウラン濃度は3.1ppbであった。

#### 有用金属の回収

- 15 海中から引き上げた有用金属吸着済みの金属捕集材を洗浄した。洗浄液として、捕集材に0.1規定の塩酸を通液した後の廃液を用いた。次に、捕集材を、溶離用カラム（直径50mm）内に充填した。充填方法は、20cm×30cmの不織布捕集材を、5枚ずつのり巻き状に巻き、これを2段に重ねて高さ40cmとして、カラムに收容した。
- 20 カラムに、0.1規定の塩酸1200mlを通液し、カラムからの流出液を次の洗浄用に保管した。この流出液の中には、カルシウムやマグネシウムが高濃度に含まれていたが、ウラン、バナジウム等の有用金属は殆ど含まれていなかった。

- 25 次に、カラムに0.5規定の塩酸1200mlを通液し、残留液を押し出すために、押し出し液として更に600mlの水をカラムに通液した。カラムからの全流出液1.8リットル中のウラン濃度を測定したところ、4.7mg/lであった。第2溶離処理済みの捕集材を分解して、0.5規定の塩酸で溶離できなかったウランの量を測定したところ0.1mg以下であり、捕集したウランの95%以上が効率よく溶離できたことが分かった。

ウランに対して錯安定度定数の大きなビーズ状のキレート樹脂（ユニチカ（株）製、商品名ユニセックUR-3100）50mlを充填した金属再吸着カラムに、上記で得られた溶離用カラムからの流出液を、SV3で通液して、ウランを樹脂上に再吸着させた。再吸着カラムからの流出液のウラン濃度を測定したところ1.4ppbであり、殆どのウランがキレート樹脂に再吸着されていることが分かった。樹脂中のウラン濃度は0.024%であり、海水中の濃度3.1ppbから約8000倍濃縮されたことが分かった。しかも、カルシウムやマグネシウムなど、海水中の他の金属は90%以上が分離されていた。

このウランを再吸着したキレート樹脂を収容するカラムに、2規定塩酸150mlを通液して、再びウランを溶離し、ウランを40mg/lの濃度で含む液200mlを回収した。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の一態様に係る金属捕集装置によれば、海水中の有用金属や、河川水中の重金属イオン等を、自然の力を利用して効率よく捕集できるようになった。したがって、本発明に係る金属捕集装置は、将来のエネルギー、資源、環境問題に資すること大である。また、本発明の他の態様に係る金属捕集材からの金属の溶離回収方法によれば、目的とする金属を、精製された状態で金属捕集材から回収することができるので、海水中からウラン、バナジウムなどの有用金属を捕集したり、或いは河川流中のカドミウム、鉛、銅等の有害金属を捕集除去したり、工場の排水から水銀等の有害金属を捕集除去したり、或いはニッケルメッキ工程の排液からニッケルを除去する技術に適用すれば、回収効率を著しく高めることができる。また、使用される溶離液を可能な限り再利用できるので、回収にかかるコストをより低減させることができる。したがって、本発明方法は、招来

エネルギー・資源・環境問題に資すること大である。

## 請求の範囲

1. 繊維状の金属捕集材と、該捕集材に被処理液体を導入させるためのスペーサーとを少なくとも一部交互に積層することによって形成された金属捕集装置  
5 であって、積層端面における捕集材端面とスペーサー端面との合計面積に対するスペーサー端面の面積の比率が25～75%であることを特徴とする金属捕集装置。
2. 該捕集材が、繊維の集合体である織布及び／又は不織布の形状である請求項1に記載の金属捕集装置。
- 10 3. 該捕集材が、放射線グラフト重合法を利用して、繊維基材に金属吸着性官能基を導入したものである請求項1又は2に記載の金属捕集装置。
4. 該捕集材が、アミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基を含む金属吸着性官能基を有するものである請求項1～3のいずれかに記載の金属捕集装置。
- 15 5. 捕集材の厚さが0.5～3.0mmである請求項1～4のいずれかに記載の金属捕集装置。
6. 捕集する対象の金属が、ウラン、バナジウム又はチタンである請求項4に記載の金属捕集装置。
7. 請求項1～6のいずれかに記載の金属捕集装置を水流中に配置すること  
20 を特徴とする、水流中の金属を捕集する方法。
8. 水流が海流であり、捕集する対象の金属が、ウラン、バナジウム又はチタンである請求項7に記載の方法。
9. 金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第1工程；第1工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、目的の金属を溶  
25 離液中に回収する第2工程；及び、第2工程で得られた使用済みの溶離液を、金属再吸着材料に接触させて目的の金属を再吸着させる第3工程；を含むことを特徴とする、金属捕集材からの金属の溶離回収方法。



10. 第1工程と第2工程との間に、第1工程の溶離液の濃度よりも高いが第2工程の溶離液の濃度よりも低い濃度の溶離液を金属捕集材と接触させる工程を更に含む請求項9に記載の方法。

5 11. 第1工程と第2工程との間に2以上の更なる溶離工程が含まれ、これらの更なる溶離工程において、前段の溶離工程の溶離液よりも後段の溶離工程の溶離液が濃度が高く調整されている請求項10に記載の方法。

12. 第1工程で得られる使用済み溶離液及び／又は第3工程で得られる処理済み溶離液（目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させた後の溶離済み液）を洗浄液として用いて、第1工程前に捕集材を洗浄する工程を更に含む請求項9～  
10 11のいずれかに記載の方法。

13. 第3工程で得られる処理済み溶離液（目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させた後の溶離済み液）を、第1工程における溶離液として用いる請求項9～12のいずれかに記載の方法。

14. 第3工程で得られる目的の金属を再吸着した金属再吸着材料を、第3  
15 工程において用いる溶離液よりも更に高い濃度の溶離液と接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第4工程を含む請求項9～13のいずれかに記載の方法。

15. 処理される金属捕集材が、アミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基を含むものである請求項9～14のいずれかに記載の方法。

20 16. 処理される金属捕集材が、繊維の集合体である織布又は不織布の形態のものである請求項9～15のいずれかに記載の方法。

17. 処理される金属捕集材が、放射線グラフト重合法を利用して製造されたものである請求項9～16のいずれかに記載の方法。



図 1

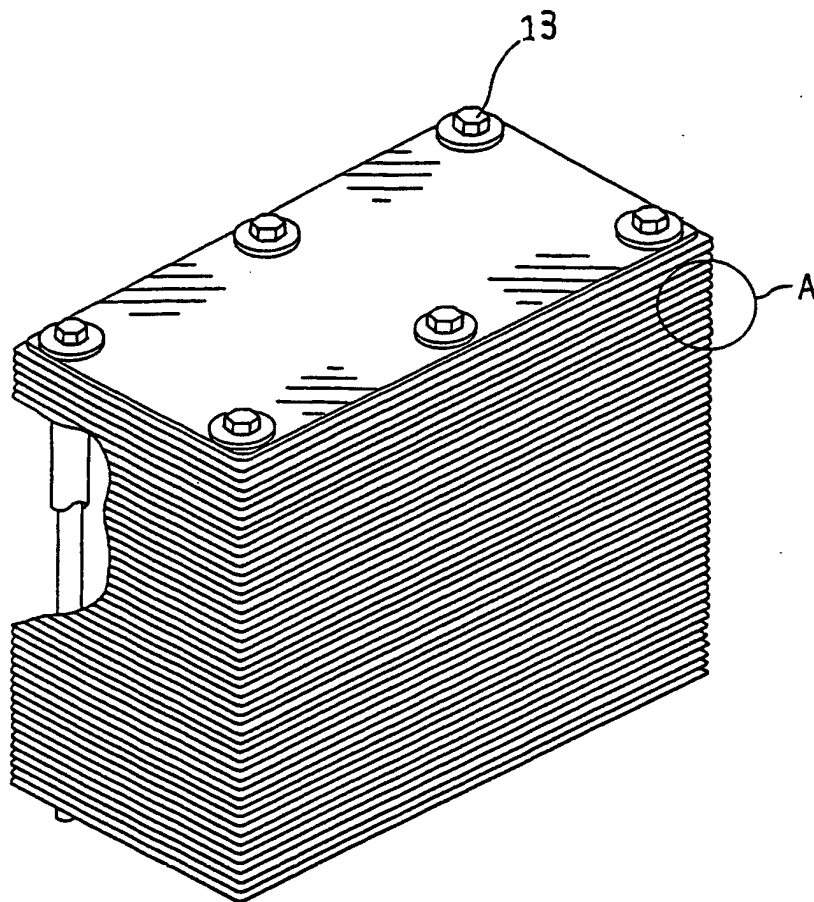


図 2

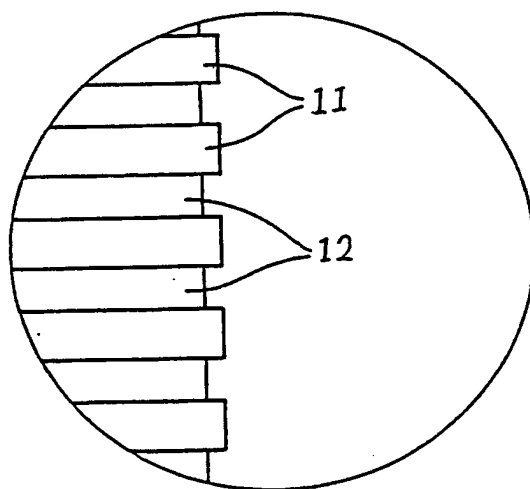




図 3

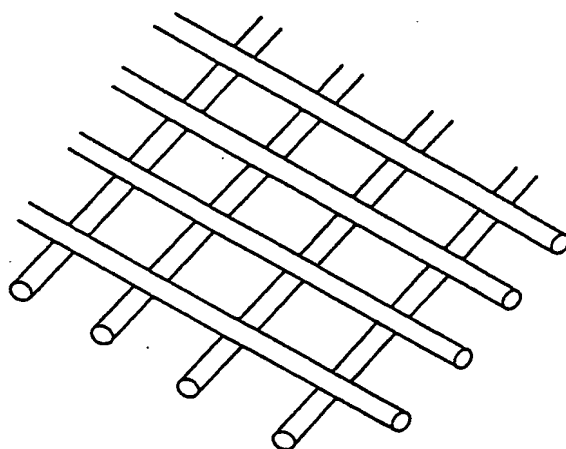


図 4

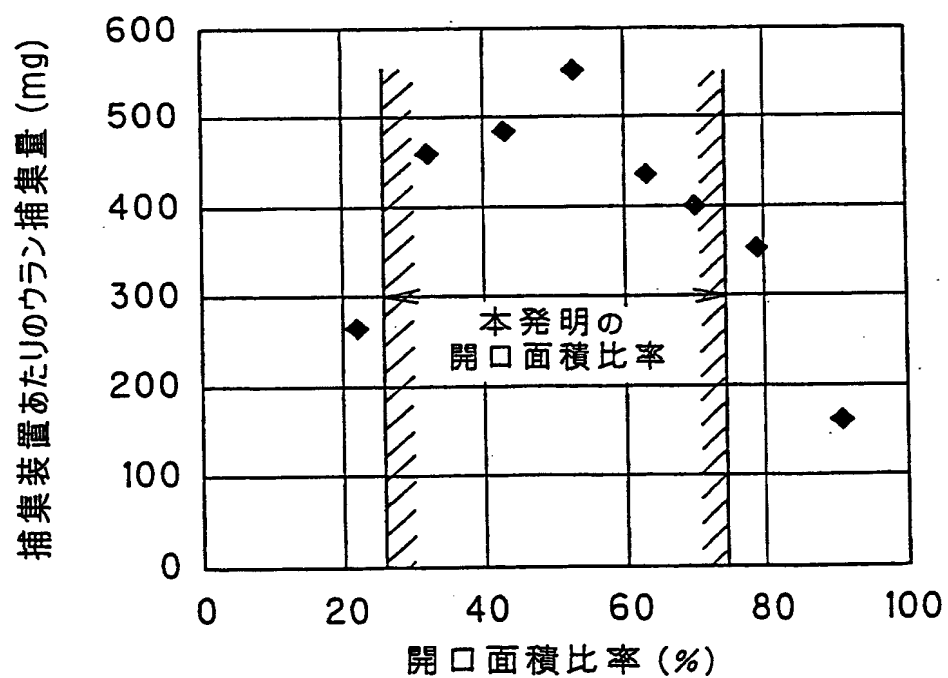
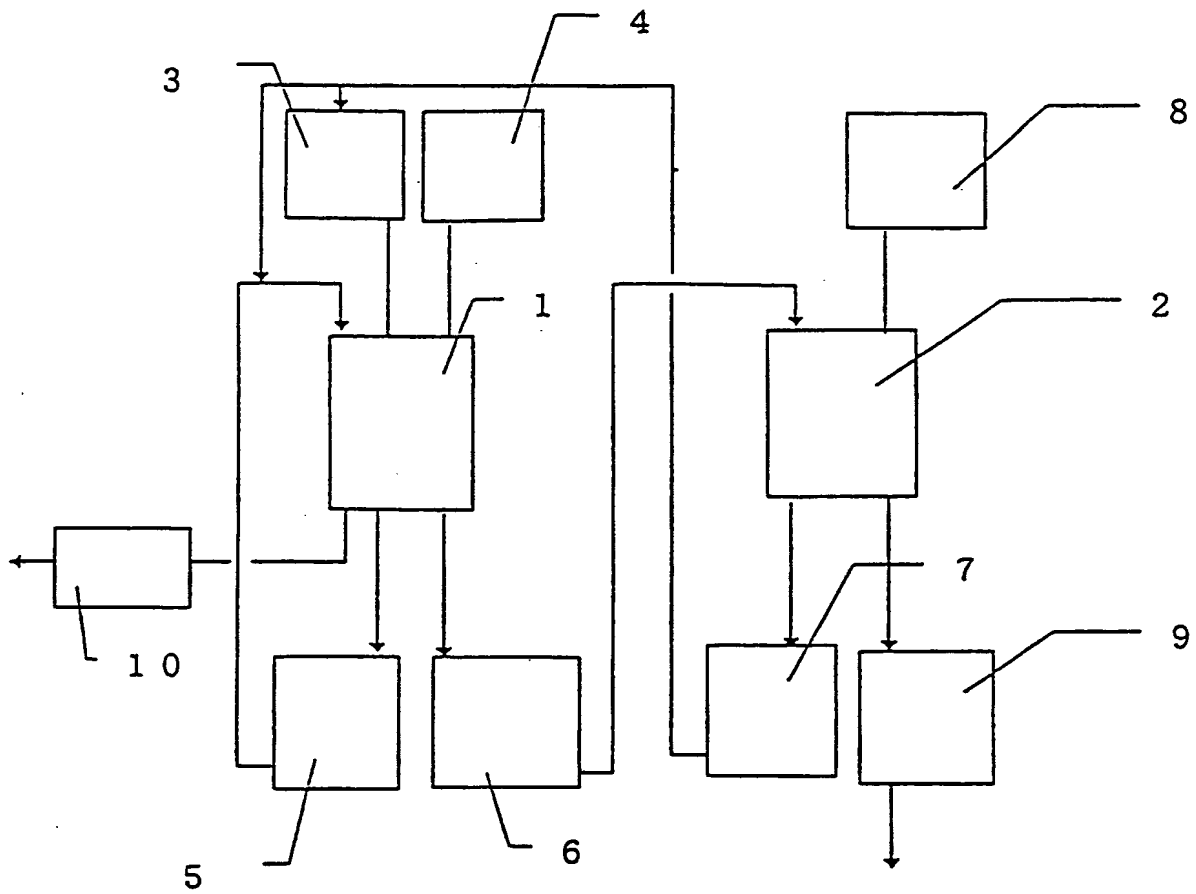




図 5







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02699

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22B 3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J 20/26,  
C02F 1/62, 1/28, C09K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22B 1/00-61/00, B01J 20/26

Int.Cl<sup>7</sup> C02F 1/28-1-62, C09K 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 52-138062, A (Sumitomo Genshiriyoku Kogyo K.K.), 17 November, 1977 (17.11.77), Claim; Figs. (Family: none)	1-8, 15-17
A	JP, 51-067216, A (Kanebo, LTD.), 09 December, 1974 (09.12.74), Claims; page 3, upper right column, lines, 5-14 (Family: none)	1-8, 15-16
A	JP, 58-205545, A (Japan Atomic Energy Research Institute), 30 November, 1983 (30.11.83), Claims; page 3, upper right column, lines 4-7 (Family: none)	3-8, 15-17
A	JP, 01-141816, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 02 June, 1989 (02.06.89), Claims; (Family: none)	3-8, 15-17
A	JP, 56-087634, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 July, 1981 (16.07.81), Claims; page 2, upper right column, lines 15 to page 2, lower left column, line 19; page 3 lower right column, lines 9-13; Figs. 2, 3 (Family: none)	9-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 July, 2000 (14.07.00)

Date of mailing of the international search report  
01 August, 2000 (01.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C22B 3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J 20/26,  
C02F 1/62, 1/28, C09K 3/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C22B 1/00 - 61/00, B01J 20/26,  
Int. Cl.<sup>7</sup> C02F 1/28 - 1/62, C09K 3/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 52-138062, A (住友原子力工業株式会社), 1 7. 11月. 1977 (17. 11. 77); 特許請求の範囲, 図 面 (ファミリーなし)	1-8, 15 -17
A	JP, 51-067216, A (鐘紡株式会社), 09. 12月. 1974 (09. 12. 74), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第 5-14行 (ファミリーなし)	1-8, 15 -16
A	JP, 58-205545, A (日本原子力研究所), 30. 11 月. 1983 (30. 11. 83), 特許請求の範囲, 第3頁右上 欄第4-7行 (ファミリーなし)	3-8, 15 -17
A	JP, 01-141816, A (住友化学工業株式会社), 02.	3-8, 15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 00

国際調査報告の発送日

01.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

諸岡 健一

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	06月. 1989 (02. 06. 89) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし) JP, 56-087634, A (旭化成工業株式会社) , 16. 07月. 1981 (16. 07. 81) , 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第15行-第2頁左下欄第19行, 第3頁右下欄第9-13行, 第2図, 第3図 (ファミリーなし)	-17 9-17

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference YCT-491	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02699	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 25 April 2000 (25.04.00)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 27 April 1999 (27.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C22B 3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J 20/26, C02F 1/62, 1/28, C09K 3/00		
Applicant EBARA CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 September 2000 (08.09.00)	Date of completion of this report 01 December 2000 (01.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02699

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02699

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### CONCERNING CLAIMS 1-8

In a metal-collecting apparatus consisting of metal-collecting material and spacers, making the area of the spacer ends account for 25~75% of the total area of the metal-collecting material ends and the spacer ends at the laminate end face in order to increase the amount of collected metal while reducing the amount of metal-collecting material is not described in any of the documents cited in the ISR and appears to be non-obvious to a person skilled in the art.

#### Concerning Claims 9-17

In order to recover a desired metal with high concentration and high purity using a metal-collecting material that adsorbs that metal, performing a first step in which dilute eluent solution is made to contact the collecting material and then as a second step an eluent solution having a concentration higher than that used in the first step is made to contact the metal-collecting material and eluting the desired metal is not described in any of the documents cited in the ISR and appears to be non-obvious to a person skilled in the art.



09/926382

特 許 協 力 条 約

REC'D 15 DEC 2000

PCT

WIPO

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 YCT-491	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02699	国際出願日 (日.月.年) 25.04.00	優先日 (日.月.年) 27.04.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl. C22B3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J20/26, C02F1/28, 1/62, C09K3/00		
出願人(氏名又は名称) 株式会社荏原製作所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で                      ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.09.00	国際予備審査報告を作成した日 01.12.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 諸岡 健一	4K 9833
	電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- |                          |            |   |       |        |                      |
|--------------------------|------------|---|-------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
|                          | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
|                          | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 出願時に提出されたもの          |
|                          | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
|                          | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
|                          | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの          |
|                          | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
|                          | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
|                          | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
|                          | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-17 有  
請求の範囲 無

進歩性(IS)

請求の範囲 1-17 有  
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1-17 有  
請求の範囲 無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

## 請求の範囲1-8

金属捕集材とスパーサーとからなる金属捕集装置において、金属捕集材の量を少なくしつつ捕集金属量を大きくするために、積層端面における金属捕集材端面とスパーサー端面との合計面積に対するスパーサー端面の面積比率を25~75%とすることは国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明のものでもない。

## 請求の範囲9-17

金属を吸着した金属捕集材に対し、目的金属を高濃度且つ高純度で回収するため、第1工程として濃度の薄い溶離液を捕集材と接触させた後に、第2工程として第1工程のものより濃度の高い溶離液を金属捕集材と接触させて目的金属を溶離することは国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明のものでもない。





## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHAMOTO, Ichio  
Yuasa and Hara  
Section 206, New Ohtemachi Building  
2-1, Ohtemachi 2-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 20 June 2000 (20.06.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference YCT-491	
International application No. PCT/JP00/02699	International filing date (day/month/year) 25 April 2000 (25.04.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
Applicant EBARA CORPORATION et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 April 1999 (27.04.99)	11/119178	JP	09 June 2000 (09.06.00)
27 April 1999 (27.04.99)	11/119181	JP	09 June 2000 (09.06.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Somsak Thiphrakesone

Telephone No. (41-22) 338.83.38



# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHAMOTO, Ichio  
Yuasa and Hara  
Section 206, New Ohtemachi Building  
2-1, Ohtemachi 2-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004  
JAPON

34

Date of mailing (day/month/year) 02 November 2000 (02.11.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference YCT-491			
International application No. PCT/JP00/02699	International filing date (day/month/year) 25 April 2000 (25.04.00)	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)	
Applicant EBARA CORPORATION et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 02 November 2000 (02.11.00) under No. WO 00/65107

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer J. Zahra</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---



## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3T  
Translation

Applicant's or agent's file reference YCT-491	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02699	International filing date (day/month/year) 25 April 2000 (25.04.00)	Priority date (day/month/year) 27 April 1999 (27.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C22B 3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J 20/26, C02F 1/62, 1/28, C09K 3/00		
Applicant EBARA CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 September 2000 (08.09.00)	Date of completion of this report 01 December 2000 (01.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02699

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.





## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02699

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations****CONCERNING CLAIMS 1-8**

In a metal-collecting apparatus consisting of metal-collecting material and spacers, making the area of the spacer ends account for 25~75% of the total area of the metal-collecting material ends and the spacer ends at the laminate end face in order to increase the amount of collected metal while reducing the amount of metal-collecting material is not described in any of the documents cited in the ISR and appears to be non-obvious to a person skilled in the art.

**Concerning Claims 9-17**

In order to recover a desired metal with high concentration and high purity using a metal-collecting material that adsorbs that metal, performing a first step in which dilute eluent solution is made to contact the collecting material and then as a second step an eluent solution having a concentration higher than that used in the first step is made to contact the metal-collecting material and eluting the desired metal is not described in any of the documents cited in the ISR and appears to be non-obvious to a person skilled in the art.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02699

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22B 3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J 20/26,  
C02F 1/62, 1/28, C09K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22B 1/00-61/00, B01J 20/26Int.Cl<sup>7</sup> C02F 1/28-1-62, C09K 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 52-138062, A (Sumitomo Genshiriyoku Kogyo K.K.), 17 November, 1977 (17.11.77), Claim; Figs. (Family: none)	1-8, 15-17
A	JP, 51-067216, A (Kanebo, LTD.), 09 December, 1974 (09.12.74), Claims; page 3, upper right column, lines, 5-14 (Family: none)	1-8, 15-16
A	JP, 58-205545, A (Japan Atomic Energy Research Institute), 30 November, 1983 (30.11.83), Claims; page 3, upper right column, lines 4-7 (Family: none)	3-8, 15-17
A	JP, 01-141816, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 02 June, 1989 (02.06.89), Claims; (Family: none)	3-8, 15-17
A	JP, 56-087634, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 July, 1981 (16.07.81), Claims; page 2, upper right column, lines 15 to page 2, lower left column, line 19; page 3 lower right column, lines 9-13; Figs. 2, 3 (Family: none)	9-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 July, 2000 (14.07.00)

Date of mailing of the international search report  
01 August, 2000 (01.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



E P

US

P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 Y C T - 4 9 1	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。		
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 2 6 9 9	国際出願日 (日.月.年) 2 5 . 0 4 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 7 . 0 4 . 9 9	
出願人 (氏名又は名称) 株式会社荏原製作所			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

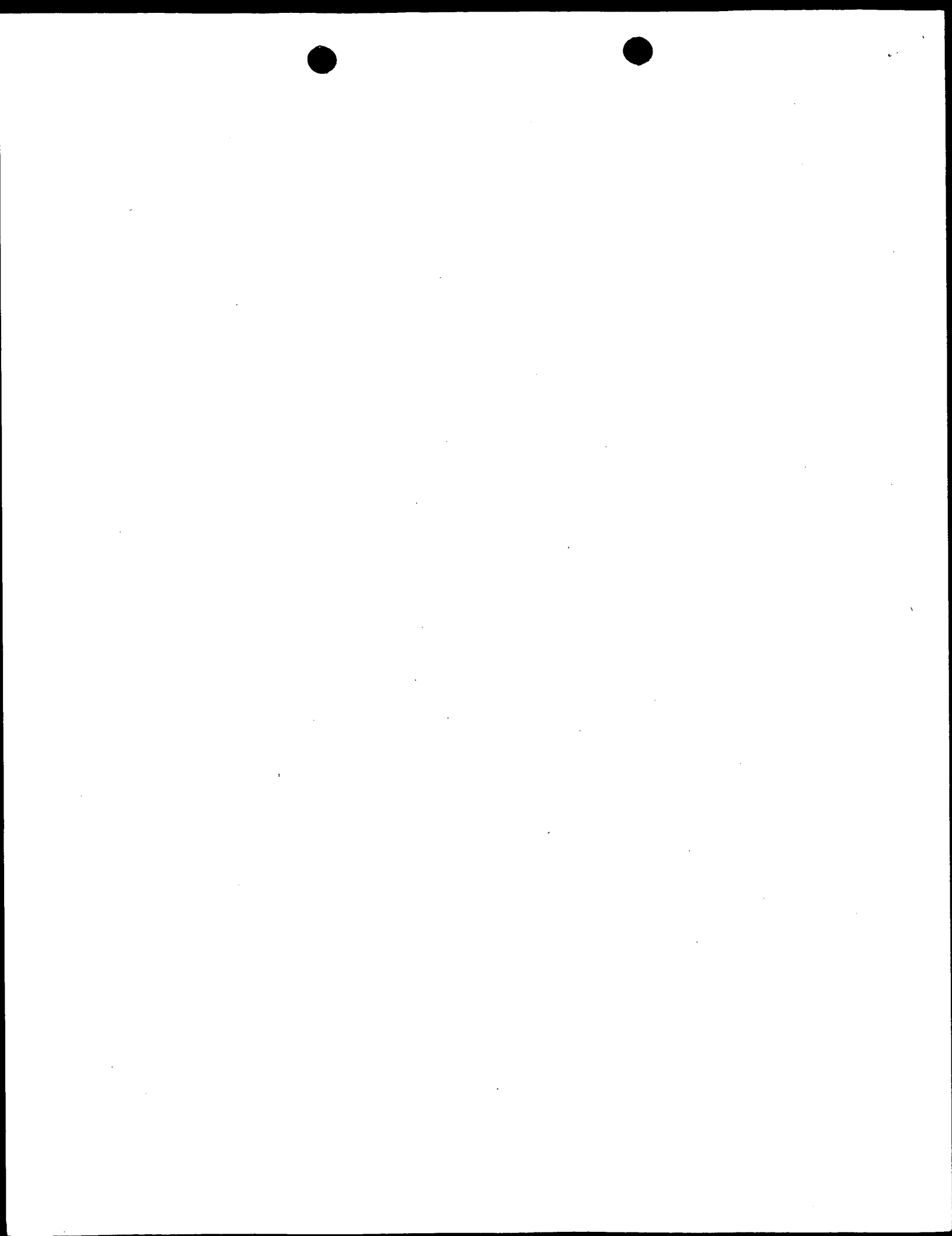
6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C22B 3/00, 34/12, 34/22, 60/02, B01J 20/26,  
C02F 1/62, 1/28, C09K 3/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C22B 1/00 - 61/00, B01J 20/26,  
Int. Cl. <sup>7</sup> C02F 1/28 - 1/62, C09K 3/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 52-138062, A (住友原子力工業株式会社), 1 7. 11月. 1977 (17. 11. 77), 特許請求の範囲, 図 面 (ファミリーなし)	1-8, 15 -17
A	JP, 51-067216, A (鐘紡株式会社), 09. 12月. 1974 (09. 12. 74), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第 5-14行 (ファミリーなし)	1-8, 15 -16
A	JP, 58-205545, A (日本原子力研究所), 30. 11 月. 1983 (30. 11. 83), 特許請求の範囲, 第3頁右上 欄第4-7行 (ファミリーなし)	3-8, 15 -17
A	JP, 01-141816, A (住友化学工業株式会社), 02.	3-8, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 00

国際調査報告の発送日

01.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

諸岡 健一



4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435





## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	06月. 1989 (02. 06. 89) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	- 17
	JP, 56-087634, A (旭化成工業株式会社) , 16. 07月. 1981 (16. 07. 81) , 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第15行-第2頁左下欄第19行, 第3頁右下欄第9-13行, 第2図, 第3図 (ファミリーなし)	9-17

